

524,268

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. März 2004 (11.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/020382 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07C 51/09**,  
53/02, 53/06

64625 Bensheim (DE). **LENZ, Robert** [DE/DE]; Neue  
Str.13, 67126 Hochdorf-Assenheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2003/008399**

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. Juli 2003 (30.07.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 37 379.5 12. August 2002 (12.08.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **ADAMI, Christoph**  
[DE/DE]; Bischofsgasse 6, 69469 Weinheim (DE).  
**KARL, Jörn** [DE/DE]; Sauerbruchstrasse 22, 67063  
Ludwigshafen (DE). **HAUK, Alexander** [DE/DE];  
Schnabelbrunnengasse 26, 67071 Ludwigshafen (DE).  
**BÖHLING, Ralf** [DE/DE]; Beethovenstr. 4, 64347  
Griesheim (DE). **PASTRE, Jörg** [DE/DE]; Grieselstr.39,

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING FORMIC ACID FORMATES AND USE OF SAID FORMATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON AMEISENSAUREN FORMIATEN UND  
DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing formic acid formates, whereby (a) formic acid methyl ester is partially hydrolysed with water; (b) formic acid methyl ester and methanol are separated by distillation from the reaction mixture obtained in step (a), forming a current containing formic acid and water; (c) the current obtained in step (b), containing the formic acid methyl ester and optionally methanol, is converted into a current containing formate and water, by (i) reaction with a basic compound having a  $pK_s$  value of the corresponding acid of the corresponding dissociation step of  $\geq 3$ , measured at 25 °C in an aqueous solution, in the presence of water, and (ii) separation by distillation of the methanol; and (d) the current obtained in step (b), containing formic acid and water, and the current obtained in step (c), containing formate and water, are combined to form a mixture containing the formic acid formate and water. The invention also relates to a device for producing said formic acid formates and to the use of the same.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Ameisensäuren Formiaten, bei dem man (a) Ameisensäuremethylester mit Wasser partiell hydrolysiert; (b) aus dem in der Verfahrensstufe (a) erhaltenen Reaktionsgemisch Ameisensäuremethylester und Methanol unter Bildung eines Ameisensäure und Wasser enthaltenden Stroms destillativ abtrennt; (c) den Ameisensäuremethylester und gegebenenfalls Methanol enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (b) durch (i) Umsetzung mit einer basischen Verbindung und (ii) destillativer Abtrennung des Methanols in einen Formiat und Wasser enthaltenden Strom überführt; und (d) den Ameisensäure und Wasser enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (b) und den Formiat und Wasser enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (c) unter Bildung eines, das Ameisensäure Formiat und Wasser enthaltenden Gemischs zusammenbringt, eine Vorrichtung zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

WO 2004/020382 A1

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Ameisensauren Formiaten und deren Verwendung

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Ameisensauren Formiaten ausgehend  
10 von Ameisensäuremethylester, Wasser und einer basischen Verbindung.

Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung der Ameisensauren Formiate zur Konservierung und/oder Ansäuerung von pflanzlichen  
15 und/oder tierischen Stoffen, zur Behandlung von Bioabfällen sowie als Additiv in der Tierernährung und/oder als Wachstumsförderer für Tiere.

Ameisensaure Formiate besitzen eine antimikrobielle Wirkung und  
20 werden beispielsweise eingesetzt zur Konservierung sowie zur Ansäuerung von pflanzlichen und tierischen Stoffen, wie etwa von Gräsern, landwirtschaftlichen Produkten oder Fleisch, zur Behandlung von Bioabfällen oder als Additiv zur Tierernährung.

Ameisensaure Formiate und Herstellmethoden für diese sind seit  
25 langem bekannt. So ist in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Nummer 21, Seiten 816 bis 819, Verlag Chemie GmbH, Berlin 1928 sowie Nummer 22, Seiten 919 bis 921, Verlag Chemie GmbH, Berlin 1937 die Darstellung von Natriumdiformiat sowie  
30 wie von Kaliumdiformiat durch Lösen von Natriumformiat sowie von Kaliumformiat in Ameisensäure beschrieben. Durch Temperaturerniedrigung beziehungsweise durch Abdampfen überschüssiger Ameisensäure sind die kristallinen Diformiate zugänglich.

DE 424 017 lehrt die Herstellung von Ameisensauren Natriumformiaten mit verschiedenem Säuregehalt durch Einbringen von Natriumformiat in wässrige Ameisensäure in entsprechendem Molverhältnis.  
35 Durch Abkühlung der Lösung können die entsprechenden Kristalle erhalten werden.

40

Nach J. Kendall et al., Journal of the American Chemical Society, Vol. 43, 1921, Seiten 1470 bis 1481 sind Ameisensaure Kaliumformiate durch Lösen von Kaliumcarbonat in 90%-iger Ameisensäure unter Bildung von Kohlendioxid zugänglich. Die entsprechenden Fest-

45 stoffe können durch Kristallisation erhalten werden.

US 4,261,755 beschreibt die Herstellung von Ameisensauren Formiaten durch Reaktion eines Überschusses an Ameisensäure mit dem Hydroxid, Carbonat oder Bicarbonat des entsprechenden Kations.

- 5 WO 96/35657 lehrt die Herstellung von Produkten, welche Disalze der Ameisensäure enthalten, durch Vermischen von Kalium-, Natrium-, Cäsium- oder Ammonium-Formiat, Kalium-, Natrium- oder Cäsium-hydroxid, -carbonat oder -bicarbonat oder Ammoniak mit gegebenenfalls wässriger Ameisensäure, anschließender Kühlung des Reaktionsgemisches, Filtration der erhaltenen Aufschlämmung und  
10 Trocknung des erhaltenen Filterkuchens sowie Rückführung des Filtrats.

- Nachteilig an den obengenannten Verfahren ist, dass pro Mol gebildetem Formiat durch die Umsetzung mit den basischen Verbindungen jeweils ein Mol Ameisensäure verbraucht wird. Bekanntlich ist nämlich gerade die Herstellung von konzentrierter, das heißt weitgehend wasserfreier Ameisensäure ein apparativ aufwändiger, kosten- und energieintensiver Prozess. Somit sind die obengenannten Verfahren, bezogen auf die gesamte Wertschöpfungskette, apparativ sehr aufwändig sowie kosten- und energieintensiv.  
20

- DE-Az. 102 10 730.0 lehrt die Herstellung ameisenaurer Formiate durch Umsetzung von Ameisensäuremethylester mit Wasser und einer basischen Verbindung, welche einen  $pK_a$ -Wert der korrespondierenden Säure der entsprechenden Dissoziationsstufe von  $\geq 3$  aufweist, und die anschließende Abtrennung des gebildeten Methanols sowie optional die Einstellung des gewünschten Säuregehalts durch Zugabe von Ameisensäure.  
25

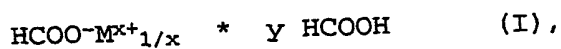
- 30 DE-Az. 101 54 757.9 lehrt die Herstellung von Metallformiat-Ameisensäure-Mischungen durch Carbonylierung des entsprechenden Metallhydroxids zum Metallformiat in Gegenwart von Wasser und eines Katalysators, destillative Abtrennung des Wassers und des Katalysators und Zumischen von Ameisensäure zum Metallformiat zur Gewinnung der gewünschten Metallformiat-Ameisensäure-Mischung.  
35

- Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, welches die obengenannten Nachteile nicht mehr besitzt, die Herstellung ameisenaurer Formiate in industriellem Maßstab in hoher Ausbeute und hoher Raum-Zeit-Ausbeute, bei gleichzeitig großer Flexibilität bezüglich der Zusammensetzung und unter Einsatz gut zugänglicher Rohstoffe ermöglicht und eine einfache Verfahrensgestaltung mit niedrigen Investitionskosten und niedrigem Energiebedarf erlaubt.  
40  
45

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Ameisensauren Formiaten gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- (a) Ameisensäuremethylester mit Wasser partiell hydrolysiert;
- 5 (b) aus dem in der Verfahrensstufe (a) erhaltenen Reaktionsgemisch Ameisensäuremethylester und Methanol unter Bildung eines Ameisensäure und Wasser enthaltenden Stroms destillativ abtrennt;
- 10 (c) den Ameisensäuremethylester und gegebenenfalls Methanol enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (b) durch
  - 15 (i) Umsetzung mit einer basischen Verbindung mit einem  $pK_a$ -Wert der korrespondierenden Säure der entsprechenden Dissoziationsstufe von  $\geq 3$ , gemessen bei 25°C in wässriger Lösung, in Gegenwart von Wasser, und
  - (ii) destillativer Abtrennung des Methanols
- 20 in einen Formiat und Wasser enthaltenden Strom überführt; und
- (d) den Ameisensäure und Wasser enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (b) und den Formiat und Wasser enthaltenden
 - 25 Strom aus der Verfahrensstufe (c) unter Bildung eines, das Ameisensaure Formiat und Wasser enthaltenden Gemischs zusammenbringt.

Als Ameisensaure Formiate sind Verbindungen und Gemische zu verstehen, welche Formiat-Anionen ( $\text{HCOO}^-$ ), Kationen ( $\text{M}^{x+}$ ) und Ameisensäure ( $\text{HCOOH}$ ) enthalten. Sie können zusammen in Form eines Feststoffs oder einer Flüssigkeit vorliegen und gegebenenfalls noch weitere Komponenten, wie beispielsweise weitere Salze, Zusatzstoffe oder Lösungsmittel wie etwa Wasser, enthalten. Im Allgemeinen können die Ameisensaure Formiate wiedergegeben werden durch die allgemeine Formel



40 in der M für ein ein- oder mehrwertiges, anorganisches oder organisches Kation steht, x eine positive ganze Zahl ist und die Ladung des Kations angibt und y den molaren Anteil an Ameisensäure bezogen auf das Formiat-Anion wiedergibt. Der molare Anteil an Ameisensäure bezogen auf das Formiat-Anion y liegt im Allgemeinen bei 0,01 bis 100, bevorzugt bei 0,05 bis 20, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 5 und insbesondere bei 0,9 bis 3,1.

- Die Natur des anorganischen oder organischen Kations  $M^{x+}$  ist prinzipiell unerheblich, sofern dieses unter den Bedingungen, unter denen das Ameisensäure Formiat gehandhabt werden soll, stabil ist. Darunter ist beispielsweise auch die Stabilität gegenüber
- 5 den reduzierend wirkendem Formiat-Anion zu verstehen. Als mögliche anorganische Kationen seien die ein- und/oder mehrwertigen Metallkationen der Metalle aus der Gruppe 1 bis 14 des Periodensystems, wie beispielsweise Lithium ( $Li^+$ ), Natrium ( $Na^+$ ), Kalium ( $K^+$ ), Cäsium ( $Cs^+$ ), Magnesium ( $Mg^{2+}$ ), Kalzium ( $Ca^{2+}$ ), Strontium ( $Sr^{2+}$ ) und Barium ( $Ba^{2+}$ ), bevorzugt Natrium ( $Na^+$ ), Kalium ( $K^+$ ), Cäsium ( $Cs^+$ ) und Kalzium ( $Ca^{2+}$ ) genannt. Als mögliche organische
- 10 Kationen seien unsubstituiertes Ammonium ( $NH_4^+$ ) und durch ein oder mehrere kohlenstoff-enthaltende Reste, welche gegebenenfalls auch miteinander verbunden sein können, substituiertes Ammonium, wie
- 15 beispielsweise Methylammonium, Dimethylammonium, Trimethylammonium, Ethylammonium, Diethylammonium, Triethylammonium, Pyrrolidinium, N-Methylpyrrolidinium, Piperidinium, N-Methylpiperidinium oder Pyridinium genannt.
- 20 Unter einem Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest ist ein unsubstituierter oder substituierter, aliphatischer, aromatischer oder araliphatischer Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen zu verstehen. Dieser Rest kann ein oder mehrere Heteroatome, wie etwa Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Phosphor enthalten, beispielsweise
- 25  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR-$ ,  $-CO-$ ,  $-N=$ ,  $-PR-$  und/oder  $-PR_2$  und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen, welche beispielsweise Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und/oder Halogen enthalten, substituiert sein, wie beispielsweise durch Fluor, Chlor, Brom, Iod und/oder eine Cyanogruppe (bei dem Rest R handelt es
- 30 sich hierbei ebenfalls um einen Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest). Bei dem Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest kann es sich um einen einwertigen oder auch mehrwertigen, beispielsweise zwei- oder dreiwertigen Rest handeln.
- 35 Im Folgenden sind die einzelnen Verfahrensstufen näher erläutert:

#### Verfahrensstufe (a)

- In der Verfahrensstufe (a) wird Ameisensäuremethylester mit Wasser
- 40 partiell zu Ameisensäure und Methanol hydrolysiert. Unter partiell ist zu verstehen, dass nur ein Teil des zugeführten Ameisensäuremethylesters hydrolysiert wird.

- Beim erfindungsgemäßen Verfahren können in der Verfahrensstufe
- 45 (a) an sich die bekannten Verfahren zur Hydrolyse von Ameisensäuremethylester eingesetzt werden. Eine allgemeine Übersicht über bekannte und technisch relevante Verfahren zur Hydrolyse ist bei-

spielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> edition, 2000 electronic release, Chapter "FORMIC ACID, Production" gegeben. Weitere geeignete Hydrolyseverfahren sind beispielsweise auch in EP-A 0 005 998 und EP-A 0 017 866 beschrieben.

Die Hydrolyse wird im Allgemeinen bei einer Temperatur von 80 bis 150°C und einem Druck von 0,5 bis 2,0 MPa abs durchgeführt. Als Reaktionsapparate können prinzipiell alle Reaktionsapparate eingesetzt werden, welche für Umsetzungen in der Flüssigphase geeignet sind. Als Beispiele seien Rührkessel und Strahlschlaufenreaktor genannt. Bevorzugt ist der Einsatz eines kaskadierten Reaktors.

Im Allgemeinen ist es vorteilhaft, die Hydrolyse in Gegenwart eines sauren Katalysators durchzuführen, da dieser die Hydrolysegeschwindigkeit signifikant erhöht. Als saure Katalysatoren können dabei die gebildete Ameisensäure oder zusätzliche Katalysatoren eingesetzt werden. Die zusätzlichen Katalysatoren können homogener oder heterogener Natur sein. Als Beispiele heterogener Katalysatoren seien saure Ionenaustauscher, wie etwa Polysulfonsäuren oder Poly(perfluoralkylen)sulfonsäuren (z.B. Nafion<sup>®</sup> von Du Pont) und als Beispiele homogener Katalysatoren starke anorganische oder organische Säuren, wie etwa Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Alkyl- und Tolylsulfonsäuren genannt. Werden homogene Katalysatoren eingesetzt, so sind diese im Allgemeinen in einer Folgestufe abzutrennen. Je nach gewünschter Reinheit der herzustellenden ameisen-sauren Formiate ist es aber gegebenenfalls auch möglich, diese im System zu belassen. In diesem Fall finden sich die sauren Katalysatoren üblicherweise in Form ihrer Salze im ameisen-sauren Formiat wieder. Besonders bevorzugt wird die partielle Hydrolyse in Gegenwart von Ameisensäure als sauren Katalysator durchgeführt, wodurch die Zugabe eines zusätzlichen Katalysators und dessen anschließende Abtrennung beziehungsweise die eventuelle Verunreinigung der ameisen-sauren Formiate entfällt. Im Allgemeinen stellt man hierzu am Reaktoreingang eine Ameisensäure-Konzentration von etwa 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das vorliegende, flüssige, Wasser und Ameisensäuremethylester enthaltende Gemisch, durch eine gezielte Zugabe von Ameisensäure beziehungsweise eines Ameisensäure enthaltenden Stroms ein.

Das beim erfindungsgemäßen Verfahren bei der Hydrolyse einzusetzende Molverhältnis von Ameisensäuremethylester zu Wasser beträgt im Allgemeinen 0,1 bis 10. Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, setzt man bevorzugt einen Überschuss an Wasser ein, wie beispielsweise auch aus der Lehre von EP-A 0 017 866 hervorgeht. Bevorzugt führt man in der Verfahrensstufe (a) den Ameisen-

säuremethylester und das Wasser in einem Molverhältnis von 0,1 bis 1 und besonders bevorzugt von 0,15 bis 0,3 zu.

Das aus der partiellen Hydrolyse erhaltene Reaktionsgemisch ent-  
5 hält somit nicht-umgesetzten Ameisensäuremethylester, Ameisen-  
säure, Methanol sowie aufgrund des bevorzugten Einsatzes eines  
Wasser-Überschusses Wasser. Bevorzugt enthält das wässrige Reak-  
tionsgemisch 5 bis 15 Mol-%, besonders bevorzugt 8 bis 12 Mol-%  
Ameisensäure, 3 bis 30 Mol-%, besonders bevorzugt 6 bis 12 Mol-%  
10 Ameisensäuremethylester und 6 bis 15 Mol-%, besonders bevorzugt 8  
bis 12 Mol-% Methanol.

#### Verfahrensstufe (b)

15 In der Verfahrensstufe (b) wird aus dem in der Verfahrensstufe  
(a) erhaltenen Reaktionsgemisch Ameisensäuremethylester und Me-  
thanol unter Bildung eines Ameisensäure und Wasser enthaltenden  
Stroms destillativ abgetrennt. Ameisensäuremethylester und Metha-  
nol können dabei prinzipiell zusammen in Form eines Stroms oder  
20 getrennt in Form eines Ameisensäuremethylester enthaltenden  
Stroms und eines Methanol enthaltenden Stroms abgetrennt werden.  
Im Allgemeinen werden Ameisensäuremethylester und Methanol im  
oberen Teil der Kolonne getrennt oder zusammen entnommen. Der  
Ameisensäure und Wasser enthaltende Strom wird im Allgemeinen aus  
25 dem Sumpf entnommen. Bevorzugt ist in der Verfahrensstufe (b) die  
gemeinsame Abtrennung eines Ameisensäuremethylester und Methanol  
enthaltenden Stroms.

Die Auslegung und der Betrieb der Destillationskolonne ist in er-  
30 ster Linie abhängig von der Zusammensetzung des zugeführten  
Stroms sowie den gewünschten Reinheiten der beiden Produktströme  
und kann vom Fachmann in bekannter Art und Weise ermittelt wer-  
den.

#### 35 Verfahrensstufe (c)

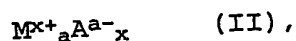
In der Verfahrensstufe (c) wird der Ameisensäuremethylester und  
gegebenenfalls Methanol enthaltende Strom aus der Verfahrensstufe  
(b) durch

- 40 (i) Umsetzung mit einer basischen Verbindung mit einem  $pK_a$ -Wert  
der korrespondierenden Säure der entsprechenden Dissoziati-  
onsstufe von  $\geq 3$ , gemessen bei 25°C in wässriger Lösung, in  
Gegenwart von Wasser, und
- 45 (ii) destillativer Abtrennung des Methanols

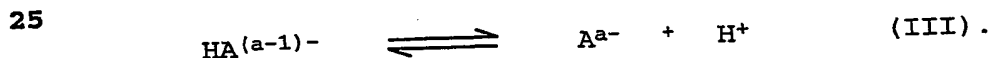
in einen Formiat und Wasser enthaltenden Strom überführt.

Die einzusetzende basische Verbindung weist bevorzugt einen  $pK_a$ -Wert der korrespondierenden Säure der entsprechenden Dissoziationsstufe von  $\geq 3,5$ , besonders bevorzugt von  $\geq 9$  und ganz besonders bevorzugt von  $\geq 10$ , gemessen bei  $25^\circ\text{C}$  in wässriger Lösung, auf. Die basische Verbindung kann anorganischer oder organischer Natur sein. Bei der basischen Verbindung kann es sich um ein Salz oder eine kovalente Verbindung handeln. Unter der korrespondierenden Säure der entsprechenden Dissoziationsstufe ist dabei die durch formale Addition eines Protons ( $\text{H}^+$ ) gebildete Säure zu verstehen.

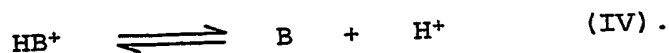
Für den Fall, dass es sich bei der basischen Verbindung um ein Salz handelt, kann dieses allgemein durch die Formel



in der M und x die unter (I) genannte Bedeutung besitzen und A einem anorganischem oder organischem Anion mit der Ladung "a-" entspricht, dargestellt werden. Die korrespondierende Säure der entsprechenden Dissoziationsstufe entspricht somit  $\text{HA}^{(a-1)-}$ . Die entsprechende und für den heranzuziehenden  $pK_a$ -Wert maßgebliche Dissoziationsgleichung lautet



Für den Fall, dass es sich bei der basischen Verbindung um eine kovalente Verbindung B handelt, lautet die für den heranzuziehenden  $pK_a$ -Wert maßgebliche Dissoziationsgleichung



Als Beispiele geeigneter basischer Verbindungen seien die Salze  $\text{M}^{x+}_a \text{A}^{a-}_x$  (II), in denen  $\text{M}^{x+}$  für ein ein- oder mehrwertiges Metallkation eines Metalls wie oben beschrieben und  $\text{A}^{a-}$  für ein Anion wie in Tabelle 1a aufgelistet steht sowie die kovalenten Verbindungen B wie in Tabelle 1b aufgelistet, genannt.



Tabelle 1a: Mögliche Anionen  $A^{a-}$  geeigneter basischer Verbindungen und  $pK_a$ -Werte (gemessen bei 25°C in wässriger Lösung) der korrespondierenden Säuren der entsprechenden Dissoziationsstufen.

Anionen $A^{a-}$	korrespondierende Säure	$pK_a$ -Wert
Hydroxid ( $OH^-$ )	Wasser ( $H_2O$ )	14,0
Carbonat ( $CO_3^{2-}$ )	Hydrogencarbonat ( $HCO_3^-$ )	10,3
Hydrogencarbonat ( $HCO_3^-$ )	Kohlensäure ( $H_2CO_3$ )	6,4
Borat ( $BO_3^{3-}$ )	Hydrogenborat ( $HBO_3^{2-}$ )	> 14
Hydrogenborat ( $HBO_3^{2-}$ )	Dihydrogenborat ( $H_2BO_3^-$ )	> 14
Dihydrogenborat ( $H_2BO_3^-$ )	Borsäure ( $H_3BO_3$ )	9,3
Phosphat ( $PO_4^{3-}$ )	Hydrogenphosphat ( $HPO_4^{2-}$ )	12,3
Hydrogenphosphat ( $HPO_4^{2-}$ )	Dihydrogenphosphat ( $H_2PO_4^-$ )	7,2
Formiat	Ameisensäure	3,8
Acetat	Essigsäure	4,8
Propionat	Propionsäure	4,9
Oxalat ( $C_2O_4^{2-}$ )	Hydrogenoxalat ( $HC_2O_4^-$ )	4,2
2-Ethylhexanoat ( $C_4H_9-CH(C_2H_5)-COO^-$ )	2-Ethylhexansäure ( $C_4H_9-CH(C_2H_5)-COOH$ )	> 4

Tabelle 1b: Mögliche kovalente Basen B als geeignete basische Verbindungen und  $pK_a$ -Werte (gemessen bei 25°C in wässriger Lösung) der korrespondierenden Säuren der entsprechenden Dissoziationsstufen.

kovalente Base B	korrespondierende Säure	$pK_a$ -Wert
Ammoniak	Ammonium	9,3
Methylamin	Methylammonium	10,6
Dimethylamin	Dimethylammonium	10,7
Trimethylamin	Trimethylammonium	9,8
Ethylamin	Ethylammonium	10,7
Diethylamin	Diethylammonium	11,0
Triethylamin	Triethylammonium	10,8
Pyrollidin	Pyrollidinium	11,3
N-Methylpyrrolidin	N-Methylpyrrolidinium	10,3
Piperidin	Piperidinium	11,1
N-Methylpiperidin	N-Methylpiperidinium	10,1
Pyridin	Pyridinium	5,3

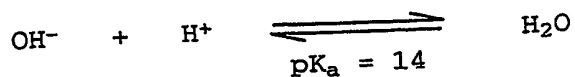
- Bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als basische Verbindungen Lithiumhydroxid, Lithiumhydrogencarbonat, Lithiumcarbonat, Natriumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumhydroxid, Kaliumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat und/oder Ammoniak, besonders bevorzugt Natriumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumhydroxid, Kaliumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat und/oder Ammoniak und besonders bevorzugt Natriumhydroxid,

Natriumcarbonat, Kaliumhydroxid und/oder Kaliumcarbonat, insbesondere Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid ein.

Die Art der Zugabe der basischen Verbindungen ist beim erfindungsgemäßen Verfahren im Allgemeinen unwesentlich. Sie können in fester, flüssiger oder gasförmiger Form, als Reinsubstanz, als Substanzgemisch oder als Lösung zugegeben werden. Als Beispiele seien die Zugabe in Form wässriger Lösungen (z.B. wässrige Lösungen der Alkalisalze oder Ammoniakwasser), in Form fester Verbindungen (z.B. Pulver der Alkalisalze), in gasförmigem Zustand (z.B. gasförmiger Ammoniak) genannt. Bevorzugt ist die Zugabe in Form ihrer wässrigen Lösungen.

Auch die Reihenfolge der Zugaben der Edukte ist beim erfindungsgemäßen Verfahren im Allgemeinen unwesentlich. So ist es beispielsweise möglich, die basische Verbindung in fester oder flüssiger Form (z.B. als wässrige Lösung) vorzulegen und anschließend den Ameisensäuremethylester enthaltenden Strom flüssig oder gasförmig einzutragen. Es ist ferner möglich, den Ameisensäuremethylester enthaltenden Strom in flüssiger Form vorzulegen und anschließend die basische Verbindung zuzufügen. Des Weiteren ist es natürlich auch möglich und insbesondere bei der Durchführung eines kontinuierlich arbeitenden Verfahrens von Vorteil, den Ameisensäuremethylester enthaltenden Strom und die basische Verbindung kontinuierlich zusammenzuführen.

Das Molverhältnis des Ameisensäuremethylesters zur basischen Verbindung ist beim erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhafterweise stöchiometrisch einzustellen, das heißt derart, dass sich entsprechend der Reaktionsstöchiometrie der zugegebene Ameisensäuremethylester mit der zugegebenen basischen Verbindung zum entsprechenden Formiat und Wasser umsetzt. Die maßgebliche Größe hierfür ist das sogenannte Moläquivalent der basischen Verbindung, wobei hierbei alle Dissoziationsstufen, welche durch Addition von Protonen zu korrespondierenden Säuren führen, welche einem  $pK_a$ -Wert von  $\geq 3$ , gemessen bei  $25^\circ\text{C}$  in wässriger Lösung, aufweisen, zu berücksichtigen sind. So ist beim Einsatz von Kaliumhydroxid als basische Verbindung bevorzugt ein Ameisensäuremethylester/Kaliumhydroxid-Molverhältnis von 1,0 zu wählen, da dies der Bildung von Kaliumformiat entspricht:

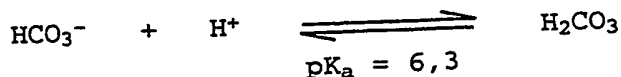


Beim Einsatz von Kaliumcarbonat als basische Verbindung ist bevorzugt ein Ameisensäuremethylester/Kaliumcarbonat-Molverhältnis von 2,0 zu wählen, da die korrespondierende Kohlensäure zweibasig ist:

5



10



Abweichungen von der genannten stöchiometrischen Zugabe nach oben und unten sind beim erfindungsgemäßen Verfahren jedoch auch möglich. So besteht bei einem Unterschuss an basischer Verbindung die Gefahr einer unvollständigen Umsetzung des Ameisensäuremethylesters und somit die Gefahr einer Verunreinigung des destillativ abzutrennenden Methanols mit nicht-umgesetztem Ameisensäuremethylester. Bei einem Überschuss an basischer Verbindung würde der resultierende Strom neben dem entsprechenden Formiat und dem Wasser noch die restliche basische Verbindung enthalten.

Die Menge des beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Verfahrensstufe (c) einzusetzenden Wassers kann über einen breiten Bereich variieren. Im Allgemeinen setzt man bei der Umsetzung 20 bis 90 Gew.-% und bevorzugt 40 bis 50 Gew.-% Wasser, bezogen auf die zugeführte Menge an Ameisensäuremethylester ein. Im Allgemeinen erfolgt die Zugabe des Wassers über eine wässrige Lösung der basischen Verbindung, obgleich auch die Zugabe von reinem Wasser möglich ist.

Die Umsetzung des Ameisensäuremethylester enthaltenden Stroms in Verfahrensstufe (c) mit der genannten basischen Verbindung in Gegenwart von Wasser führt man im Allgemeinen bei einer Temperatur von 0 bis 150°C, bevorzugt von 30 bis 120°C und besonders bevorzugt von 50 bis 80°C durch. Bei der Durchführung beträgt der Druck im Allgemeinen 0,05 bis 1 MPa abs, bevorzugt 0,08 bis 0,5 MPa abs und besonders bevorzugt 0,09 bis 0,15 MPa abs.

Die Umsetzung des Ameisensäuremethylester enthaltenden Stroms in Verfahrensstufe (c) mit der genannten basischen Verbindung in Gegenwart von Wasser ist prinzipiell unabhängig von der destillativen Abtrennung des Methanols. Die destillative Abtrennung des Methanols kann daher beim erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell vor, zusammen mit oder nach der genannten Umsetzung erfolgen. Bevor,

vorzugt ist die destillative Abtrennung des Methanols zusammen mit oder nach der genannten Umsetzung.

Bei der destillativen Abtrennung des Methanols vor oder nach der  
5 genannten Umsetzung können für die Umsetzung prinzipiell alle Reaktionsapparate eingesetzt werden, welche für Umsetzungen in der Flüssigphase geeignet sind. Als Beispiele genannt seien Rührkessel und Strahlschlaufenreaktor. Die destillative Abtrennung des Methanols erfolgt dabei dann in einem separaten Schritt, üblicherweise in einer Destillationskolonne.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugt ist die Durchführung der destillativen Abtrennung des Methanols zusammen mit der Umsetzung des Ameisensäuremethylesters mit dem Wasser und  
15 der basischen Verbindung unter Überführung in den Formiat und Wasser enthaltenden Strom in einer Kolonne. Aufgrund des gegenüber Wasser niedrigeren Siedepunkts des Ameisensäuremethylesters gibt man hierbei den Ameisensäuremethylester und Methanol enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (b) vorteilhafterweise unterhalb der Zugabestelle des Wassers und der basischen Verbindung zu. Da der Ameisensäuremethylester und das Methanol in der Kolonne aufsteigt und das Wasser sowie die basische Verbindung nach unten strömen, weist die Kolonne einen, für die genannte Umsetzung geeigneten Bereich auf. Das Methanol steigt nach oben und  
20 kann über Kopf isoliert werden. Da die Herstellung von Ameisensäuremethylester im Allgemeinen durch Carbonylierung von Methanol erfolgt, ist es besonders vorteilhaft, das über Kopf isolierte Methanol als Einsatzstoff für die Ameisensäuremethylester-Herstellung zurückzuführen, wobei das zurückzuführende Methanol bei  
30 dieser Variante durchaus auch noch restliche Mengen an Ameisensäuremethylester enthalten kann. Somit ist es in der Gesamtbilanz lediglich erforderlich, die geringen Methanol-Verluste durch frisches Methanol zu ersetzen.

Der das wässrige Formiat enthaltende Strom strömt in der Kolonne nach unten und wird als Sumpfstrom entnommen. Dabei ist es gegebenenfalls von Vorteil, einen Teil des Wassers als Seitenstrom am unteren Ende der Kolonne zu entnehmen und der Hydrolyse zurückzuführen. Durch diese Maßnahme kann bereits eine höher konzentrierte wässrige Lösung des entsprechenden Formiats erhalten werden.  
40

Die erforderliche Verweilzeit im Verseifungsteil der Kolonne kann beispielsweise durch geeignete Einbauten, wie etwa Thormann-Böden, oder gegebenenfalls durch ein externes Reaktionsvolumen bereitgestellt werden. Bei Bereitstellung eines externen Reaktionsvolumens wird der zu verseifende Strom aus der Kolonne an geeigneter Stelle abgezweigt und in das externe Reaktionsvolumen geleitet.  
45

gneter Stelle durch eine Seitenabzug entnommen, dem externen Reaktionsapparat zugeführt und der Kolonne an geeigneter Stelle wieder zugeführt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien beide Varianten als in erster Linie gleichwertig anzusehen.

- 5 Die Auslegung der Kolonne erfolgt in der für den Fachmann üblichen und bekannten Art und Weise.

#### Verfahrensstufe (d)

- 10 In der Verfahrensstufe (d) wird der die Ameisensäure und das Wasser enthaltende Strom aus der Verfahrensstufe (b) und der das Formiat und Wasser enthaltende Strom aus der Verfahrensstufe (c) unter Bildung eines, das ameisensaure Formiat und Wasser enthal-
- 15 tenden Gemischs zusammengebracht.

- Die Reihenfolge der Zugaben des Ameisensäure und das Wasser enthaltenden Stroms aus der Verfahrensstufe (b) und des, das Formiat und Wasser enthaltenden Stroms aus der Verfahrensstufe (c) ist
- 20 beim erfindungsgemäßen Verfahren im Allgemeinen unwesentlich. Insbesondere ist es möglich und gegebenenfalls vorteilhaft, den die Ameisensäure und das Wasser enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (b) und/oder den das Formiat und Wasser enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (c) vor dem Zusammenbringen einer
- 25 Aufkonzentration an Ameisensäure beziehungsweise Formiat zu unterziehen. Hierzu sei insbesondere die Entfernung eines Teils des vorhandenen Wassers durch Verdampfung, bevorzugt durch Abdestillation, genannt.

- 30 Temperatur und Druck sind für das Zusammenbringen in der Verfahrensstufe (d) im Allgemeinen unwesentlich. Im Allgemeinen erfolgt das Zusammenbringen bei einer Temperatur von 0 bis 150°C und einem Druck von 0,01 bis 0,3 MPa abs.

- 35 Als Apparate können prinzipiell alle Apparate eingesetzt werden, welche für Umsetzungen in der Flüssigphase sowie gegebenenfalls für Umsetzungen in der Flüssigphase unter gleichzeitiger Abtrennung einer verdampfenden Komponente geeignet sind. Als Beispiele seien Rührkessel, Strahlschlaufenreaktoren und Kolonnen genannt.

- 40 Des Weiteren ist es beispielsweise auch möglich, die beiden Ströme durch Zusammenfluss innerhalb einer Rohrleitung, vorteilhafterweise mit nachgeschalteter Mischstrecke, zu vereinen. Ferner ist es auch möglich, die beiden Ströme in dem Apparat zusammenzuführen, in dem auch die Isolation von festem ameisen-sauren
- 45 Formiat erfolgt.

Das durch Zusammenbringen des, die Ameisensäure und das Wasser enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (b) und des, das Formiat und Wasser enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (c) erhaltene Gemisch enthält das ameisensaure Formiat in Form einer wässrigen Lösung, gegebenenfalls mit bereits ausgefallenem ameisensauren Formiat als Feststoff. Je nach Bedarf kann es in dieser Form abgefüllt, gelagert, transportiert und/oder für entsprechende Formulierungen oder Anwendungen eingesetzt werden. Des Weiteren kann das ameisensaure Formiat durch nachgeschaltete Verfahrensschritte weiter aufkonzentriert beziehungsweise als Feststoff isoliert werden.

Bevorzugt ist eine Variante, bei der man in der Verfahrensstufe (d)

- 15 (i) den, die Ameisensäure und das Wasser enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (b) zusammen mit der aus Schritt (iv) zurückgeführten Mutterlauge in einer Kolonne oder einem Verdampfer unter destillativer Abtrennung von Wasser aufkonzentriert;
- 20 (ii) den aus Schritt (i) durch Aufkonzentration gewonnen, Ameisensäure, Wasser und Formiat enthaltenden Strom mit dem, das Formiat und Wasser enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (c) unter Bildung eines, das ameisensaure Formiat und Wasser enthaltende Gemisch zusammenbringt;
- 25 (iii) festes ameisensaures Formiat aus dem aus Schritt (ii) erhaltenen ameisensauren Formiat und Wasser enthaltenden Gemisch durch Kristallisation abscheidet und dieses isoliert;
- 30 und
- (iv) die erhaltene Mutterlauge zu Schritt (i) zurückführt.

35 Die Kolonne beziehungsweise der Verdampfer in Schritt (i) ist im Allgemeinen derart zu betreiben ist, dass ein Teil des zugeführten Wassers, beispielsweise über Kopf, abgezogen werden kann. Der verbleibende, Ameisensäure, Wasser und Formiat enthaltende Strom weist im Allgemeinen einen Wassergehalt von 10 bis 40 Gew.-% auf und wird als Sumpfprodukt entnommen. Die genannte Fahrweise besitzt den Vorteil einer gewissen Aufkonzentrierung des die Ameisensäure und das Formiat enthaltenden Stroms. Das aus der Kolonne oder dem Verdampfer entnommene Wasser wird vorteilhafterweise der Hydrolysestufe in Verfahrensschritt (a) zurückgeführt und der

45 Überschuss aus dem Verfahren abgezogen. Die Auslegung der Kolonne

beziehungsweise des Verdampfers erfolgt in der für den Fachmann üblichen und bekannten Art und Weise.

Das Zusammenbringen des, durch Aufkonzentration gewonnen, Amei-  
5 sensäure, Wasser und Formiat enthaltenden Stroms mit dem, das  
Formiat und Wasser enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (c)  
unter Bildung eines, das Ameisensäure Formiat und Wasser enthal-  
tende Gemischs in Schritt (ii) kann beispielsweise zwischen der  
Kolonne und dem Kristallisationsapparat, beispielsweise durch Zu-  
10 sammenführung zweier Leitungen oder in einem separaten Mischappa-  
rat, oder im Kristallisationsapparat selbst erfolgen.

Die Durchführung der Kristallisation ist dem Fachmann allgemein  
bekannt, wobei die genaue Auslegung und Fahrweise in der üblichen  
15 Art und Weise erfolgen kann. Im Allgemeinen führt man die Kri-  
stallisation bei einer Temperatur im Bereich von  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $+80^{\circ}\text{C}$   
und bevorzugt von  $0^{\circ}\text{C}$  bis  $60^{\circ}\text{C}$  durch. In der Regel nimmt die Menge  
an auskristallisiertem Produkt mit fallender Temperatur zu. Die  
Kristallisation kann prinzipiell in allen bekannten Apparaten  
20 hierzu durchgeführt werden. Die genannte Ausführungsform ist be-  
sonders vorteilhaft einsetzbar zur Abtrennung von Ameisensäuren  
Formiaten, welche in der gewünschten Zusammensetzung kristalli-  
sierbar sind. Als relevante Beispiele seien Kaliumdiformiat  
( $\text{HCOOK} * \text{HCOOH}$ ), Natriumdiformiat ( $\text{HCOONa} * \text{HCOOH}$ ), Natriumtetra-  
25 formiat ( $\text{HCOONa} * 3 \text{HCOOH}$ ) oder deren Gemische genannt. Die Ab-  
trennung der auskristallisierten Formiate oder Ameisensäuren For-  
miate geschieht im Allgemeinen durch die üblichen und bekannten  
Methoden, wie beispielsweise durch Filtration oder Zentrifuga-  
tion.

30 Die Mutterlauge, welche bei der Kristallisation des festen Amei-  
sensäuren Formiats anfällt, wird in Schritt (iv) zu Schritt (i)  
zurückgeführt. Da diese noch einen beträchtlichen Anteil an Wert-  
produkt enthält, wird somit auch dessen Isolierung sicherge-  
35 stellt. Alternativ ist jedoch auch möglich, das in der Mutter-  
lauge befindliche Wertprodukt auf andere Art und Weise zu nutzen,  
beispielsweise durch direkte Nutzung als Lösung.

Ebenfalls bevorzugt ist eine Variante, bei der man in der Verfah-  
40 rensstufe (d)

(i) den, die Ameisensäure und das Wasser enthaltenden Strom aus  
der Verfahrensstufe (b) und den, das Formiat und das Wasser  
enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (c) zu einem,  
45 das Ameisensäure Formiat und Wasser enthaltende Gemisch in

einer Kolonne oder einem Verdampfer unter destillativer Abtrennung von Wasser zusammenbringt; und

- 5 (ii) festes Ameisensaures Formiat aus dem aus Schritt (i) erhaltenen Ameisensauren Formiat und Wasser enthaltenden Gemisch durch Sprühgranulation, Sprühtrocknung oder Schmelzkristallisation abscheidet und dieses isoliert.

- 10 Das Zusammenbringen der beiden Ströme in Schritt (i) kann vor der Kolonne beziehungsweise dem Verdampfer, beispielsweise durch Zusammenführung zweier Leitungen oder in einem separaten Mischapparat, oder in der Kolonne beziehungsweise dem Verdampfer, beispielsweise durch zwei getrennte Zuführungen, erfolgen.
- 15 Die Kolonne beziehungsweise der Verdampfer in Schritt (i) ist im Allgemeinen derart zu betreiben ist, dass ein Teil des zugeführten Wassers, beispielsweise über Kopf, abgezogen werden kann. Das verbleibende, Ameisensaure Formiat enthaltende Gemisch, welches im Allgemeinen einen Wassergehalt von 0,5 bis 30 Gew.-% aufweist,
- 20 wird als Sumpfprodukt entnommen. Insbesondere bei der Isolierung des Ameisensauren Formiats mittels Schmelzkristallisation wird im Sumpfprodukt ein geringer Wassergehalt von im Allgemeinen  $\leq 1$  Gew.-% eingestellt. Die genannte Fahrweise besitzt den Vorteil einer gewissen Aufkonzentrierung des, das Ameisensaure Formiat
- 25 enthaltenden Stroms. Das aus der Kolonne oder dem Verdampfer entnommene Wasser wird vorteilhafterweise der Hydrolysestufe in Verfahrensschritt (a) zurückgeführt und der Überschuss aus dem Verfahren abgezogen. Die Auslegung der Kolonne beziehungsweise des Verdampfers erfolgt in der für den Fachmann üblichen und bekannten Art und Weise.
- 30

- Die Durchführung der Sprühgranulation, Sprühtrocknung und Schmelzkristallisation ist dem Fachmann allgemein bekannt, wobei die genaue Auslegung und Fahrweise in der üblichen Art und Weise
- 35 erfolgen kann. Auch die oben genannten Methoden sind besonders vorteilhaft einsetzbar zur Abtrennung von Ameisensauren Formiaten, welche in der gewünschten Zusammensetzung kristallisierbar sind. Als relevante Beispiele seien Kaliumdi-formiat ( $\text{HCOOK} * \text{HCOOH}$ ), Natriumdi-formiat ( $\text{HCOONa} * \text{HCOOH}$ ), Natriumtetra-
- 40 formiat ( $\text{HCOONa} * 3 \text{HCOOH}$ ) oder deren Gemische genannt.

- Da bei der Sprühgranulation, der Sprühtrocknung sowie der Schmelzkristallisation vorteilhafterweise ein wässriges Ameisensaures Formiat mit einem geringen Wassergehalt eingesetzt werden
- 45 kann, wird im Allgemeinen auch nur ein geringer Anteil an Kondensat beziehungsweise freier Ameisensäure erhalten. Je nach der anfallenden Menge und der vorliegenden Restkonzentration an Amei-



sensauren Formiat ist es gegebenenfalls auch vorteilhaft, den Strom nicht rückzuführen, sondern aus dem System auszuschleusen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann prinzipiell diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Bevorzugt führt man das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durch.

Bevorzugt stellt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als ameisen-saures Formiat ameisensaure Metallformiate, besonders bevorzugt ameisensaures Kaliumformiat, ameisensaures Natriumformiat, ameisensaures Kalziumformiat oder deren Gemische und ganz besonders bevorzugt Kaliumdiformiat ( $\text{HCOOK} \cdot \text{HCOOH}$ ), Natriumdiformiat ( $\text{HCOONa} \cdot \text{HCOOH}$ ), Natriumtetraformiat ( $\text{HCOONa} \cdot 3 \text{HCOOH}$ ) oder deren Gemische her.

Die ameisensauren Formiate werden im Allgemeinen in Form ihrer Lösungen oder kristallin als Feststoffe hergestellt. Sie können gegebenenfalls noch mit weiteren Komponenten, wie beispielsweise weiteren Formiatsalzen versetzt werden. Bei den kristallinen ameisensauren Formiaten ist es in der Regel für die Lagerung, den Transport und den Einsatz vorteilhaft, diese zusammen mit einem Trocknungsmittel, beispielsweise Silicate oder Stärke, zu einem partikulären Kompaktat oder diversen Formkörpern, wie etwa Tabletten oder Kugeln, zu verdichten.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform, deren vereinfachtes Verfahrensfließbild in Abbildung 1 dargestellt ist, gibt man über Leitung (1) Ameisensäuremethylester sowie vom Verfahren rückgeführtes, Ameisensäure enthaltendes Wasser dem kaskadierten Hydrolysereaktor (A) zu. Im Allgemeinen werden die beiden Edukte vorgemischt (wie im Fließbild dargestellt) oder getrennt in einem Wärmetauscher auf die gewünschte Eintrittstemperatur gebracht. Das aus der Hydrolysestufe (Verfahrensstufe (a)) stammende Reaktionsgemisch, welches nicht-umgesetzten Ameisensäuremethylester, Wasser, Ameisensäure und Methanol enthält, wird über Leitung (2) der Kolonne (B) zugeführt, in der eine destillative Trennung des Reaktionsgemischs in einen Ameisensäuremethylester und Methanol enthaltenden Kopfstrom und einen wässrige Ameisensäure enthaltenden Sumpfstrom erfolgt (Verfahrensstufe (b)). Der Ameisensäuremethylester und Methanol enthaltende Kopfstrom wird über Leitung (3) der Kolonne (C) zugeführt. Des Weiteren wird der Kolonne (C) oberhalb der Zulaufstelle des Ameisensäuremethylester und Methanol enthaltende Stroms über Leitung (5) die wässrige basische Verbindung, besonders bevorzugt Kaliumhydroxidlösung, zugeführt. Über Kopf von Kolonne (C) wird Methanol gewonnen und bevorzugt zur erneuten Herstellung von Ameisensäuremethylester durch Carbo-

nylierung rückgeführt. Am unteren Ende der Kolonne (C) wird ein Teil des Wassers entnommen und über Leitung (6) zur Hydrolysestufe zurückgeführt. Als Sumpfprodukt wird eine wässrige Kaliumformiatlösung erhalten. Der die wässrige Ameisensäure enthaltende Strom aus der Verfahrensstufe (b) wird über Leitung (7) der Kolonne (D) zugeführt. Gegebenenfalls erfolgt über Leitung (8) und (8b) auch eine Zufuhr eines Teils des, die wässrige Formiatlösung enthaltenden Stroms aus der Verfahrensstufe (c). Die Kolonne (D) wird vorteilhafterweise derart betrieben, dass als Sumpfprodukt ein aufkonzentriertes, Ameisensäure, Formiat und Wasser enthaltendes Gemisch mit einem Wassergehalt von im Allgemeinen 10 bis 40 Gew.-% erhalten wird. Ein Teil des Wassers wird der Kolonne (D) in Form eines Ameisensäure enthaltenden Wasser-Stroms als Kopfprodukt entnommen und über Leitung (13) zur Hydrolysestufe zurückgeführt. Ein Teil der geringen Mengen an Ameisensäure enthaltenden Wasser-Stroms kann dabei optional über Leitung (12) aus dem System entnommen werden. Das Sumpfprodukt der Kolonne (D) wird über Leitung (9) einem zur Kristallisation geeigneten Apparat (E), beispielsweise einem sogenannten Kühltische-Kristalliser, zugeführt. Über Leitung (8a) erfolgt die Zufuhr des, die wässrige Formiatlösung enthaltenden Stroms aus der Verfahrensstufe (c). Die Zufuhr kann dabei beispielsweise durch Zusammenführung zweier Leitungen (wie in Abbildung 1 dargestellt) oder direkt im Kristallisationsapparat erfolgen. Die Kristallisation erfolgt in erster Linie durch Temperaturabsenkung. Die erhaltenen Kristalle werden zusammen mit der überstehenden Lösung zur Abtrennung dem Apparat (F) zugeführt. Bevorzugt erfolgt die Abtrennung durch Zentrifugation. Die abgetrennten Kristalle werden über Leitung (10) entnommen und können beispielsweise in optionalen Folgestufen getrocknet und/oder konfektioniert werden. Die erhaltene Mutterlauge wird über Leitung (11) zur Kolonne (D) zurückgeführt.

In einer anderen, besonders bevorzugten Ausführungsform, deren vereinfachtes Verfahrensfließbild in Abbildung 2 dargestellt ist, führt man die Verfahrensstufen (a), (b) und (c) wie in der zuvor beschriebenen, besonders bevorzugten Ausführungsform durch. Der, die wässrige Ameisensäure enthaltende Strom aus der Verfahrensstufe (b) wird über Leitung (7) und der, die wässrige Formiatlösung enthaltende Strom aus der Verfahrensstufe (c) über Leitung (8) der Kolonne (D) zugeführt. Die Kolonne (D) wird vorteilhafterweise derart betrieben, dass als Sumpfprodukt ein aufkonzentriertes, Ameisensäure, Formiat und Wasser enthaltendes Gemisch mit einem Wassergehalt von im Allgemeinen 0,5 bis 30 Gew.-% erhalten wird. Ein Teil des zugeführten Wassers wird der Kolonne (D) in Form eines Ameisensäure enthaltenden Wasser-Stroms als Kopfprodukt entnommen und über Leitung (13) zur Hydrolysestufe

zurückgeführt. Ein Teil der geringen Mengen an Ameisensäure enthaltenden Wasser-Stroms kann dabei optional über Leitung (12) aus dem System entnommen werden. Das Sumpfprodukt der Kolonne (D) wird über Leitung (9) einem zur Sprühgranulation, Sprühtrocknung oder Schmelzkristallisation geeigneten Apparat (E) zugeführt. Das erhaltene feste ameisen-saure Formiat wird über Leitung (10) entnommen und kann beispielsweise in optionalen Folgestufen weiter getrocknet und/oder konfektioniert werden. Das erhaltene Kondensat kann optional über Leitung (11) zur Kolonne (D) zurückgeführt oder aus dem System ausgeschleust werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung ameisen-saurer Formiate in industriellem Maßstab in hoher Ausbeute und hoher Raum-Zeit-Ausbeute, bei gleichzeitig großer Flexibilität bezüglich der Zusammensetzung und unter Einsatz gut zugänglicher Rohstoffe bei einfacher Verfahrensgestaltung und niedrigen Investitionskosten. Das Verfahren besitzt des Weiteren den entscheidenden Vorteil, dass sowohl das Formiat als auch die Ameisensäure direkt aus dem Ameisensäuremethylester ohne den kostenintensiven und apparativ aufwändigen Umweg über die konzentrierte Ameisensäure gewonnen werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren ist daher verfahrenstechnisch einfach durchführbar und weist gegenüber den Verfahren unter direktem Einsatz von konzentrierter Ameisensäure nach dem Stand der Technik deutlich geringere Investitionskosten und einen deutlich niedrigeren Energiebedarf auf. Ferner kann teilweise auf den Einsatz hochlegierter Stähle verzichtet werden, da die ameisen-sauren Formiate weitaus weniger korrosiv sind als konzentrierte Ameisensäure.

Ferner ist Gegenstand der Erfindung eine Vorrichtung zur Herstellung der ameisen-sauren Formiate gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, umfassend

- (a) einen, zur Hydrolyse von Ameisensäuremethylester geeigneten Reaktor (A);
- (b) eine, zur destillativen Trennung eines Ameisensäuremethylester, Ameisensäure, Methanol und Wasser enthaltenden Stroms in Ameisensäuremethylester, Methanol und einen Ameisensäure und Wasser enthaltenden Strom geeignete Kolonne (B), welche zulaufseitig mit dem Reaktor (A) verbunden ist;
- (c) eine, zur Verseifung von Ameisensäuremethylester mit einer basischen Verbindung und zur destillativen Abtrennung von Methanol geeigneten Kolonne (C), welche zulaufseitig mit dem Kolonnenkopf der Kolonne (B) verbunden ist und oberhalb des

genannten Zulaufs eine Zulaufstelle für die basische Verbindung aufweist; und

- 5 (d) eine, zur Abtrennung von Wasser aus einem Ameisensäure und Wasser enthaltenden Strom geeignete Kolonne (D), welche zulaufseitig mit dem Kolonnensumpf der Kolonne (B) verbunden ist.

10 Als geeigneter Reaktor (A) sei beispielsweise ein Rührkessel oder ein Strahlschlaufenreaktor genannt. Bevorzugt ist ein kaskadierter Reaktor. Die Auslegung des Reaktors (A) erfolgt nach der für den Fachmann üblichen und bekannten Art und Weise.

15 Die Auslegung der Kolonne (B) erfolgt nach der für den Fachmann üblichen und bekannten Art und Weise.

Die Kolonne (C) kann zur Bereitstellung der für das Verfahren erforderlichen Verweilzeit im Verseifungsteil geeignete Einbauten, wie etwa Thormann-Böden, oder gegebenenfalls ein, an die Kolonne  
20 angeschlossenes externes Reaktionsvolumen umfassen. Das gegebenenfalls vorhandene externe Reaktionsvolumen ist im Allgemeinen durch einen geeigneten Seitenabzug und einer geeigneten Seitenzufuhr mit der Kolonne verbunden. Die Auslegung der Kolonne (C) erfolgt nach der für den Fachmann üblichen und bekannten Art und  
25 Weise.

Die Auslegung der Kolonne (D) erfolgt nach der für den Fachmann üblichen und bekannten Art und Weise.

30 Als Vorrichtung bevorzugt ist eine Vorrichtung, welche zusätzlich zu den oben genannten Merkmalen (a) bis (d)

35 (e) einen, zur Kristallisation von ameisensauren Formiat geeigneten Apparat (E), welcher zulaufseitig mit dem Kolonnensumpf der Kolonne (D) und mit dem Kolonnensumpf der Kolonne (C) verbunden ist;

40 (f) einen, zur Abtrennung von Kristallen des ameisensauren Formiats geeigneten Apparat (F), welcher zulaufseitig mit Apparat (E) verbunden ist; und

(g) eine, zur Rückführung von Mutterlauge geeignete Verbindungsleitung (11) zwischen Apparat (F) und Kolonne (D)

45 umfasst.

Die Auslegung der Apparate (E) und (F) erfolgt nach der für den Fachmann üblichen und bekannten Art und Weise.

Des Weiteren ist als Vorrichtung bevorzugt eine Vorrichtung, welche zusätzlich zu den oben genannten Merkmalen (a) bis (d)

(e) eine, zur Zuführung von wässrigem Formiat geeignete Verbindungsleitung (8) zwischen dem Kolonnensumpf der Kolonne (C) und der Kolonne (D); und

10

(f) einen, zur Sprühgranulation, Sprühtrocknung oder Schmelzkristallisation geeigneten Apparat (E), welcher zulaufseitig mit dem Kolonnensumpf der Kolonne (D) verbunden ist

15 umfasst.

Die Auslegung des Apparats (E) erfolgt nach der für den Fachmann üblichen und bekannten Art und Weise.

20 Ferner ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten ameisensauren Formiate zur Konservierung und/oder Ansäuerung von pflanzlichen und tierischen Stoffen. Als Beispiele seien die Verwendung ameisensauren Formiate zur Konservierung und Ansäuerung von Gras, landwirtschaftlichen Pflanzen, 25 Fisch sowie Fisch- und Fleischprodukten genannt, wie sie beispielsweise in WO 97/05783, WO 99/12435, WO 00/08929 und WO 01/19207 beschrieben sind.

Des Weiteren ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten ameisensauren Formiate zur Behandlung 30 von Bioabfällen. Die Verwendung ameisensaurer Formiate zur Behandlung von Bioabfällen ist beispielsweise in WO 98/20911 beschrieben.

35 Ferner ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten ameisensauren Formiate als Additiv in der Tierernährung und/oder als Wachstumsförderer für Tiere, wie beispielsweise für Zuchtsauen, Mastschweine, Geflügel, Kälber, Kühe und Fische. Die genannte Verwendung ist beispielsweise in 40 WO 96/35337 beschrieben. Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten ameisensauren Kaliumformiate, insbesondere von Kaliumdiformiat, als Additiv in der Tierernährung und/oder als Wachstumsförderer für Tiere, insbesondere für Zuchtsauen und Mastschweine.

45

Als ganz besonder bevorzugte Mischungen für die bevorzugte Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ameisensauren Kaliumformiate als Additiv in der Tierernährung und/oder als Wachstumsförderer für Tiere seien die folgenden zwei 5 Zusammensetzungen genannt:

	Mischung 1 (Gew.-%)	Mischung 2 (Gew.-%)
10 Kaliumdiformiat	20 bis 60	60 bis 99
Natriumdiformia/tetraformiat	20 bis 50	---
Kalziumformiat	0 bis 25	0 bis 28
Trocknungsmittel (Silicat oder Stärke)	0 bis 4	0 bis 4
Wasser	0 bis 5	0 bis 5

15 Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten Kaliumdiformiats als Additiv in der Tierernährung und/oder als Wachstumsförderer für Tiere in Form eines Produkts der Zusammensetzung  $98,0 \pm 1$  Gew.-% Kaliumdiformiat,  $1,5 \pm 1$  Gew.-% Silicat und  $0,5 \pm 0,3$  Gew.-% Wasser.

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ameisensauren Formiaten, da-  
5 durch gekennzeichnet, dass man
- (a) Ameisensäuremethylester mit Wasser partiell hydrolysiert;
- (b) aus dem in der Verfahrensstufe (a) erhaltenen Reaktions-  
10 gemisch Ameisensäuremethylester und Methanol unter Bil-  
dung eines Ameisensäure und Wasser enthaltenden Stroms  
destillativ abtrennt;
- (c) den Ameisensäuremethylester und gegebenenfalls Methanol  
15 enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (b) durch
- (i) Umsetzung mit einer basischen Verbindung mit einem  
pK<sub>a</sub>-Wert der korrespondierenden Säure der entspre-  
chenden Dissoziationsstufe von  $\geq 3$ , gemessen bei  
20 25°C in wässriger Lösung, in Gegenwart von Wasser,  
und
- (ii) destillativer Abtrennung des Methanols in einen  
Formiat und Wasser enthaltenden Strom überführt;  
25 und
- (d) den Ameisensäure und Wasser enthaltenden Strom aus der  
Verfahrensstufe (b) und den Formiat und Wasser enthalten-  
den Strom aus der Verfahrensstufe (c) unter Bildung ei-  
30 nes, das ameisensaure Formiat und Wasser enthaltenden Ge-  
mischs zusammenbringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man  
35 in der Verfahrensstufe (a) den Ameisensäuremethylester und  
das Wasser in einem Molverhältnis von 0,1 bis 1 zuführt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeich-  
net, dass man in der Verfahrensstufe (c) die destillative Ab-  
40 trennung des Methanols und die Umsetzung des Ameisensäureme-  
thylesters mit dem Wasser und der basischen Verbindung unter  
Überführung in den Formiat und Wasser enthaltenden Strom zu-  
sammen in einer Kolonne durchführt.

2 Zeichn.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man in der Verfahrensstufe (d)

5 (i) den, die Ameisensäure und das Wasser enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (b) zusammen mit der aus Schritt (iv) zurückgeführten Mutterlauge in einer Kolonne oder einem Verdampfer unter destillativer Abtrennung von Wasser aufkonzentriert;

10 (ii) den aus Schritt (i) durch Aufkonzentration gewonnen, Ameisensäure, Wasser und Formiat enthaltenden Strom mit dem, das Formiat und Wasser enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (c) unter Bildung eines, das ameisen-saure Formiat und Wasser enthaltende Gemisch zusammen-  
15 bringt;

(iii) festes ameisensaures Formiat aus dem aus Schritt (ii) erhaltenen ameisensauren Formiat und Wasser enthalten-  
20 den Gemisch durch Kristallisation abscheidet und dieses isoliert; und

(iv) die erhaltene Mutterlauge zu Schritt (i) zurückführt.

25 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man in der Verfahrensstufe (d)

(i) den, die Ameisensäure und das Wasser enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (b) und den, das Formiat und  
30 das Wasser enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (c) zu einem, das ameisensaure Formiat und Wasser enthaltende Gemisch in einer Kolonne oder einem Verdampfer unter destillativer Abtrennung von Wasser zusammen-  
bringt; und

35 (ii) festes ameisensaures Formiat aus dem aus Schritt (i) erhaltenen ameisensauren Formiat und Wasser enthalten-  
den Gemisch durch Sprühgranulation, Sprühtrocknung oder Schmelzkristallisation abscheidet und dieses isoliert.

40 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man in Verfahrensschritt (c) als basische Verbindung Natriumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbo-  
nat, Kaliumhydroxid, Kaliumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat  
und/oder Ammoniak einsetzt.

45



7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ameisensaures Formiat Ameisensaures Kaliumformiat, Ameisensaures Natriumformiat, Ameisensaures Kalziumformiat oder deren Gemische herstellt.
- 5 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ameisensaures Formiat Kaliumdiformiat, Natriumdiformiat, Natriumtetraformiat oder deren Gemische herstellt.
- 10 9. Vorrichtung zur Herstellung von Ameisensauren Formiaten gemäß der Ansprüche 1 bis 8, umfassend:
- 15 (a) einen, zur Hydrolyse von Ameisensäuremethylester geeigneten Reaktor (A);
- 20 (b) eine, zur destillativen Trennung eines Ameisensäuremethylester, Ameisensäure, Methanol und Wasser enthaltenden Stroms in Ameisensäuremethylester, Methanol und einen Ameisensäure und Wasser enthaltenden Strom geeignete Kolonne (B), welche zulaufseitig mit dem Reaktor (A) verbunden ist;
- 25 (c) eine, zur Verseifung von Ameisensäuremethylester mit einer basischen Verbindung und zur destillativen Abtrennung von Methanol geeigneten Kolonne (C), welche zulaufseitig mit dem Kolonnenkopf der Kolonne (B) verbunden ist und oberhalb des genannten Zulaufs eine Zulaufstelle für die basische Verbindung aufweist; und
- 30 (d) eine, zur Abtrennung von Wasser aus einem Ameisensäure und Wasser enthaltenden Strom geeignete Kolonne (D), welche zulaufseitig mit dem Kolonnensumpf der Kolonne (B) verbunden ist.
- 35 10. Vorrichtung nach Anspruch 9, umfassend
- 40 (e) einen, zur Kristallisation von Ameisensauren Formiat geeigneten Apparat (E), welcher zulaufseitig mit dem Kolonnensumpf der Kolonne (D) und mit dem Kolonnensumpf der Kolonne (C) verbunden ist;
- 45 (f) einen, zur Abtrennung von Kristallen des Ameisensauren Formiats geeigneten Apparat (F), welcher zulaufseitig mit Apparat (E) verbunden ist; und

- (g) eine, zur Rückführung von Mutterlauge geeignete Verbindungsleitung (11) zwischen Apparat (F) und Kolonne (D).

11. Vorrichtung nach Anspruch 9, umfassend

- 5 (e) eine, zur Zuführung von wässrigem Formiat geeignete Verbindungsleitung (8) zwischen dem Kolonnensumpf der Kolonne (C) und der Kolonne (D); und
- 10 (f) einen, zur Sprühgranulation, Sprühtrocknung oder Schmelzkristallisation geeigneten Apparat (E), welcher zulaufseitig mit dem Kolonnensumpf der Kolonne (D) verbunden ist.
- 15 12. Verwendung der gemäß Ansprüche 1 bis 8 hergestellten Ameisensäuren Formiate zur Konservierung und/oder Ansäuerung von pflanzlichen und/oder tierischen Stoffen.
- 20 13. Verwendung der gemäß Ansprüche 1 bis 8 hergestellten Ameisensäuren Formiate zur Behandlung von Bioabfällen.
14. Verwendung der gemäß Ansprüche 1 bis 8 hergestellten Ameisensäuren Formiate als Additiv in der Tierernährung und/oder als Wachstumsförderer für Tiere.

25

30

35

40

45

FIG.1

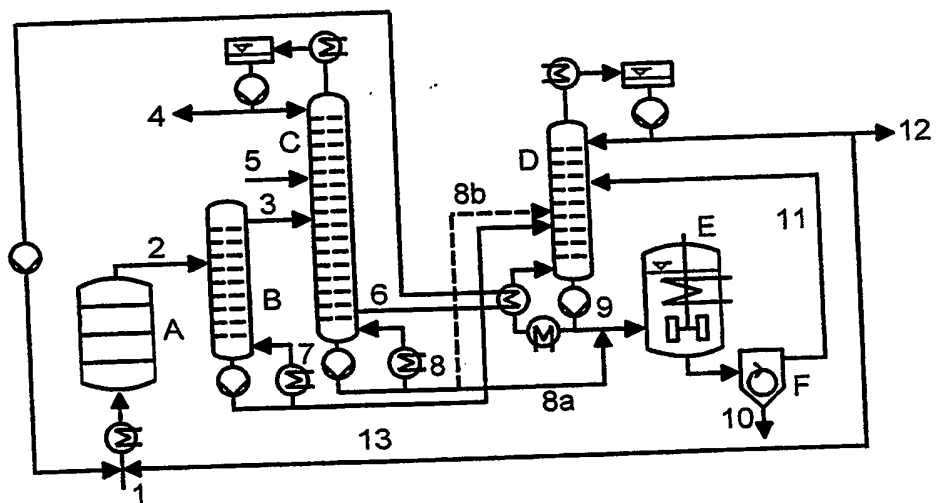
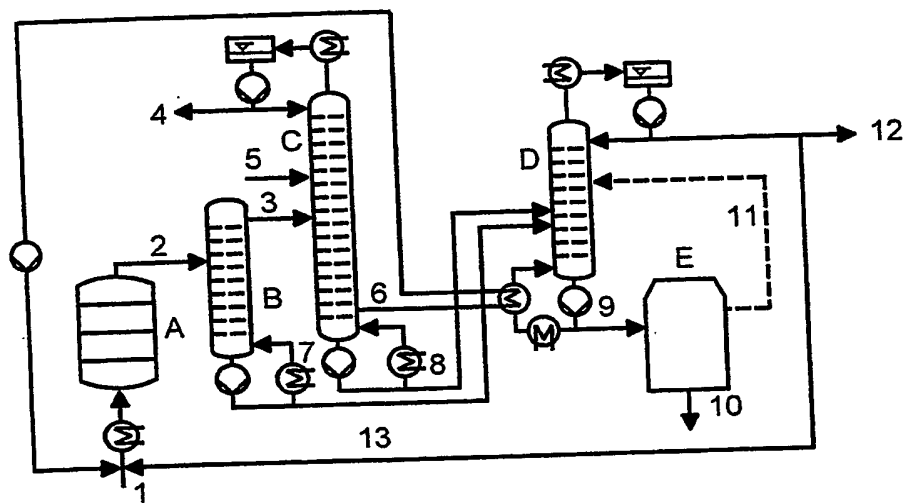


FIG.2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Classification No  
PCT/EP 08399

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C51/09 C07C53/02 C07C53/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 24 07 157 A (BASF AG) 11 September 1975 (1975-09-11) Seite 1, letzter Absatz - Seite 2, zweiter Absatz; claim 1; example 1	1-8
A	US 4 218 568 A (HOHENSCHUTZ HEINZ ET AL) 19 August 1980 (1980-08-19) Spalte 1, Zeile 14 - 32; example 1	1-8
X	US 2 545 889 A (MACLEAN ALEXANDER F) 20 March 1951 (1951-03-20) claim 1; figure 1; example 1	9-11
X	DE 26 53 448 A (BP CHEM INT LTD) 7 July 1977 (1977-07-07) claims 1,5,7	12-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 November 2003

Date of mailing of the international search report

02/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidernigg, O

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Application No  
PCT/EP 83/08399

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2407157	A	11-09-1975	DE 2407157 A1 11-09-1975
		BE 825525 A1 14-08-1975	
		BR 7500922 A 02-12-1975	
		DK 54275 A 13-10-1975	
		ES 434727 A1 16-12-1976	
		FI 750372 A 16-08-1975	
		FR 2261249 A1 12-09-1975	
		GB 1490374 A 02-11-1977	
		JP 50116413 A 11-09-1975	
		NL 7501253 A 19-08-1975	
		NO 750461 A 18-08-1975	
		SE 7501571 A 18-08-1975	
		US 3983010 A 28-09-1976	
US 4218568	A	19-08-1980	DE 2744313 A1 12-04-1979
			DE 2860145 D1 11-12-1980
			EP 0001432 A1 18-04-1979
			IT 1099158 B 18-09-1985
			JP 1404846 C 09-10-1987
			JP 54059216 A 12-05-1979
			JP 62010217 B 05-03-1987
			NO 783298 A ,B, 03-04-1979
US 2545889	A	20-03-1951	NONE
DE 2653448	A	07-07-1977	GB 1505388 A 30-03-1978
			CA 1066617 A1 20-11-1979
			DE 2653448 A1 07-07-1977
			FI 763155 A ,B, 28-05-1977
			NL 7612828 A ,B, 01-06-1977
			NO 763788 A ,B, 31-05-1977
			SE 425455 B 04-10-1982
			SE 7612196 A 28-05-1977
			US 4220661 A 02-09-1980
			AU 1963276 A 25-05-1978
			BE 848712 A1 24-05-1977
			BR 7607815 A 11-10-1977
			DD 127475 A5 28-09-1977
			DE 2653449 A1 08-06-1977
			DK 530276 A ,B, 28-05-1977
			DK 530376 A 28-05-1977
			FI 763154 A ,B, 28-05-1977
			FR 2332764 A1 24-06-1977
			IE 43961 B1 15-07-1981
			IT 1203038 B 15-02-1989
			JP 1145271 C 12-05-1983
			JP 52070993 A 13-06-1977
			JP 57035852 B 31-07-1982
			JP 1188031 C 30-01-1984
			JP 52110286 A 16-09-1977
			JP 58011921 B 05-03-1983
			LU 76270 A1 10-07-1978
			NL 7612827 A ,B, 01-06-1977
			NO 763789 A ,B, 31-05-1977
			SE 424805 B 16-08-1982
			SE 7612195 A 28-05-1977
			US 4179522 A 18-12-1979
			ZA 7606293 A 30-05-1978

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Intern. Anmeldenummer  
PCT/EP 03/08399

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07C51/09 C07C53/02 C07C53/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 24 07 157 A (BASF AG) 11. September 1975 (1975-09-11) Seite 1, letzter Absatz - Seite 2, zweiter Absatz; Anspruch 1; Beispiel 1	1-8
A	US 4 218 568 A (HOHENSCHUTZ HEINZ ET AL) 19. August 1980 (1980-08-19) Spalte 1, Zeile 14 - 32; Beispiel 1	1-8
X	US 2 545 889 A (MACLEAN ALEXANDER F) 20. März 1951 (1951-03-20) Anspruch 1; Abbildung 1; Beispiel 1	9-11
X	DE 26 53 448 A (BP CHEM INT LTD) 7. Juli 1977 (1977-07-07) Ansprüche 1,5,7	12-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. November 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/12/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidernigg, O

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu einer Patentfamilie gehören

Intern: als Einzelzeichen

PCT/EP 88/08399

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2407157	A	11-09-1975	DE 2407157 A1	11-09-1975
			BE 825525 A1	14-08-1975
			BR 7500922 A	02-12-1975
			DK 54275 A	13-10-1975
			ES 434727 A1	16-12-1976
			FI 750372 A	16-08-1975
			FR 2261249 A1	12-09-1975
			GB 1490374 A	02-11-1977
			JP 50116413 A	11-09-1975
			NL 7501253 A	19-08-1975
			NO 750461 A	18-08-1975
			SE 7501571 A	18-08-1975
			US 3983010 A	28-09-1976
US 4218568	A	19-08-1980	DE 2744313 A1	12-04-1979
			DE 2860145 D1	11-12-1980
			EP 0001432 A1	18-04-1979
			IT 1099158 B	18-09-1985
			JP 1404846 C	09-10-1987
			JP 54059216 A	12-05-1979
			JP 62010217 B	05-03-1987
			NO 783298 A ,B,	03-04-1979
US 2545889	A	20-03-1951	KEINE	
DE 2653448	A	07-07-1977	GB 1505388 A	30-03-1978
			CA 1066617 A1	20-11-1979
			DE 2653448 A1	07-07-1977
			FI 763155 A ,B,	28-05-1977
			NL 7612828 A ,B,	01-06-1977
			NO 763788 A ,B,	31-05-1977
			SE 425455 B	04-10-1982
			SE 7612196 A	28-05-1977
			US 4220661 A	02-09-1980
			AU 1963276 A	25-05-1978
			BE 848712 A1	24-05-1977
			BR 7607815 A	11-10-1977
			DD 127475 A5	28-09-1977
			DE 2653449 A1	08-06-1977
			DK 530276 A ,B,	28-05-1977
			DK 530376 A	28-05-1977
			FI 763154 A ,B,	28-05-1977
			FR 2332764 A1	24-06-1977
			IE 43961 B1	15-07-1981
			IT 1203038 B	15-02-1989
			JP 1145271 C	12-05-1983
			JP 52070993 A	13-06-1977
			JP 57035852 B	31-07-1982
			JP 1188031 C	30-01-1984
			JP 52110286 A	16-09-1977
			JP 58011921 B	05-03-1983
			LU 76270 A1	10-07-1978
			NL 7612827 A ,B,	01-06-1977
			NO 763789 A ,B,	31-05-1977
			SE 424805 B	16-08-1982
			SE 7612195 A	28-05-1977
			US 4179522 A	18-12-1979
			ZA 7606293 A	30-05-1978